

26.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 8 6 2 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 5 8 6 2 9]

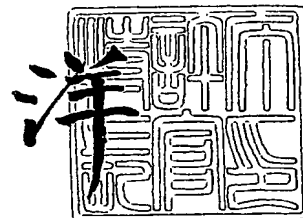
出 願 人 日本電気硝子株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 2 7 5 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00146
【提出日】 平成15年10月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 青木 重明
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 永井 裕樹
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 高木 雅隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000232243
 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社
 【代表者】 井筒 雄三
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010559
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

無機酸化物ガラスのガラス組成物であって、ガラス中に含有するヘリウム中の質量数 4 のヘリウムに対する質量数 3 のヘリウムの比率が所定比率以下であることを特徴とするガラス組成物。

【請求項 2】

含有するヘリウム中の質量数 4 のヘリウムに対する質量数 3 のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

【請求項 3】

ヘリウムの総含有量が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2 \mu\text{l/g}$ (0°C 、 1atm) であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガラス組成物。

【請求項 4】

多成分の酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項 5】

波長 200.0nm から波長 1050.0nm の光線について、その内の少なくとも一波長の光線に対し、厚さ 1.0mm のガラス板の透過率が、 99.9% 以下であることが必要となる用途で使用されることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項 6】

ガラス、セラミックスまたは金属からなる部材のうちの同じ材質の部材同士または異なる材質の部材を組み合わせて加熱封着する用途で使用されることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項 7】

ガラス内部に所望の結晶が析出してなることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項 8】

ガラス原料を加熱して熔融する工程、熔融ガラスを均質化する工程、均質化した熔融ガラスを所望の形状に成形する工程、成形した所定形状体を所定の時間で室温まで冷却する工程を含むガラス物品の製造方法において、

質量数 4 のヘリウムに対する質量数 3 のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるヘリウムをガラス物品中に含有させることを特徴とするガラス物品の製造方法。

【請求項 9】

含有するヘリウム中の質量数 4 のヘリウムと質量数 3 のヘリウムの比率を計測することによって均質度を評価しつつ熔融ガラスの熔融、均質化を行うことを特徴とする請求項 8 に記載のガラス物品の製造方法。

【請求項 10】

熔融ガラスを均質化する工程は、最終的に得られるガラス物品を含有するヘリウム中の質量数 4 のヘリウムに対する質量数 3 のヘリウムの比率が $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ になるように均質化するものであることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載のガラス物品の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ガラス組成物及びガラス物品の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成的に均質な無機酸化物のガラス組成物とそのガラス組成を有するガラス物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無機酸化物ガラスは、種々の特徴的な性質を有するが、その中でもガラスの光学的な各種機能や微細加工までを可能とする成形性等の利点のため様々な用途に利用されてきた。現代の各種の先端産業で利用されるガラス製品は、その分野で必須の材料として活用されている。例えば、液晶表示素子用板ガラスやプラズマディスプレイ用板ガラス等の各種画像表示素子用途の薄板ガラス、各種の光ファイバーやそれを取り巻く光関連製品用途のレンズ部品や画像伝達用として利用される固体撮像素子用のカバーガラス等の高い透光性を有する光部品用ガラス、各種半導体やPDP等画像表示素子の信頼性確保のため精細な構造物を構築する粉末ガラス、建材の外壁材用途の結晶化ガラスや泡含有ガラス建材等の大型の構造物にまで寸法の大小に関わらず利用される構造構築用ガラス部材等がその代表的なものである。

【0003】

このような各種ガラス製品の製造については、その用途に必要とされる形状を正確に成形する必要性から、新しい成形方法や研磨法等の各種加工方法に関する技術開発が行われている。また、要求される機能に応じた適正な性質を絞り込むことによって実現されるガラス組成については、多数の改善、開発が重ねられてきており、それに伴って幾多の発明がなされてきている。そして、このようなガラス形状、ガラス組成等と同様に重要なものとして、製造されるガラスをどれだけ構造的に均質な状態にできるかという問題がある。

【0004】

ガラスの均質度に関する尺度は、注目するガラス構造の寸法に依存するものであって、その寸法の大きさはガラスの用途や要求される品質によって異なる。そしてこの尺度は、学術的には大きく3段階に別れる。この内、原子配置の配位方向に依存して短距離秩序（あるいは短距離構造ともいう。）と称されるものが最も小さい尺度であって、次いでこの短距離秩序の組み合わせによって構成される中距離秩序、そしてこの中距離秩序よりさらに大きい長距離秩序と言えるものは、1nmを超える距離となっていく。短距離秩序や中距離秩序としてガラス構造を捉えれば、どのようなガラスも組成に依存した構造的な特徴を有しているため、構造的に均質な状態であるという言葉では表現し難い。よって均質という言葉が適用されるのは、中距離秩序を超えた1nmより大きい寸法を問題とする場合であって、構造としては無秩序であるとして一般に定義される寸法より大きい距離を把握する概念を意味するものである。また、これらの短、中距離構造で捉えられるガラスの構造は、ガラスの均質度を記述する上で重要ではあるが、ガラスを商業規模で大量生産する段階で重要となるのは、さらに大きいスケールで捉えねばならないような均質度である場合が多い。

【0005】

例えば、このような商業規模の生産段階では、液相中に気相が存在する、いわゆるガラス中の泡の存在はガラスの均質度を著しく低下させる大きな要因となる。また、泡の問題を回避することができても、ガラス組成如何によっては、熱履歴によって熔融ガラスからの結晶の析出に伴う失透現象の発生する危険性やガラス相が2種以上の異なる組成を有する異種のガラス相になる。すなわち分相するといった現象についても留意が必要となる。これらの均質度を阻害する要因と同じく重要であって、しかもガラスの機能を損なう原因となる危険の大きいものとして、脈理、ノット、スジ等と称されるガラス欠陥がある。これらは、同じガラス組成物中の特定構成成分の偏りによって生じるガラス構造の長距離秩序における均質度の乱れである。

【0006】

このような脈理やノット等のガラス中の不均質部位については、光学的に掌握することができ、屈折率等を高い精度で計測することによって、ガラスの品位を表して光学的な均質さを定義づけることが行われてきた。例えば特許文献1、特許文献2及び特許文献3は、いずれもこのような光学的な屈折率をある特定の範囲内とすることによって、均質度が向上したとするものである。

【特許文献1】特開平6-345442号公報

【特許文献2】特開平10-265226号公報

【特許文献2】特開2002-338255号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、いわゆる光学的な均質性という概念は、高精度な測定が可能であるということから、例えば屈折率を高い精度で一致させれば、ガラスそのものの均質性が向上しているという錯覚に陥りやすいものである。しかし、ガラスの屈折率は、加熱成形されたガラスの冷却条件を調節することで、その値を意図的に変更することができるものである。そのため、2つのガラス試料片の組成としての均質度を測定しようとして、屈折率を測定しても、ガラスの組成的な均質度を計測比較していることになっていくのではなく、光学的な均質性のみを評価しているにすぎない。すなわち、2つのガラス試料片は全く異なる組成であっても同じ屈折率を実現することが可能であるし、また屈折率がわずかに異なる組成のガラスでも冷却速度を適切に調節すれば、2つのガラスについて屈折率を高い精度で合致させることができるからである。よって市販されている光学ガラスは、同じ屈折率で異なる組成を有するものが現実存在している。

【0008】

一方、高い化学的な耐久性に加えて精密な寸法精度等、複数の高水準の要求を満たす必要に迫られる各種の高性能ガラス製品については、同じ製造物であるガラスが同じ組成となるように管理するという困難な要求を達成する必要性がある。例えばエッチング処理等を施すことによってガラス表面に微細な表面形状を形成しようとするれば、ガラス表面は同じエッチング速度で浸食される必要がある。なぜなら均質度の低下によってもたらされるガラス組成の微妙なずれは、単位時間当たりのエッチングによる表面の浸食量に影響を与え、精密な形状を実現するのを妨げる要因になってしまうからである。このような事態を避けて、組成として高いレベルの均質性を実現するため、前記の屈折率ばかりでなく複数の物理的な諸性質を高精度に計測すること等によって、化学的な分析方法で実現できるガラス組成の精密分析の限界を補完することが行われている。

【0009】

また、熔融段階における均質な製造条件を確認する手段、あるいはガラス熔融炉の流れ特性を評価する1つの有力な方法として、トレーサー法が用いられる。この方法においては、ガラス原料中にガラス着色作用を有する酸化コバルト等の金属酸化物を微量添加したり、着色を与えず微量で分析可能な酸化鉛をトレーサーとして混合し、それらトレーサーがガラス製品中へ経時的にどのように流出するのかを評価することによって、ガラス熔融炉内部における熔融ガラスの熱履歴や攪拌による混合度、すなわち均質度を知ることができるものである。しかし、ガラス熔融炉は高温作業時の熱効率向上のためわずかの開口部しか設けられておらず、熔融炉内部の任意位置にある熔融ガラスにトレーサーを所定量含有させることは困難であった。また、ガラス製品に不測の着色を生じたり、重元素が混入することによって、ガラスの物理的な性質の変化などが伴うので、あまり頻繁にトレーサー法を実施することができないという問題もある。

【0010】

本発明者らは、熔融段階においてガラスを均質化できる製造条件を確立することを可能とし、製造されたガラスの組成的な均質度を的確に評価するものとしても採用することができ、ガラス製品等を着色することもないガラス組成物とそのガラス物品の製造方法を開

発するという課題に取り組み、ここにその成果を提示するものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のガラス組成物は、無機酸化物ガラスのガラス組成物であって、ガラス中に含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が所定比率以下であることを特徴とする。

【0012】

ここで、ガラス中に含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が所定比率以下であるとは、ガラス構造中に微量に存在するヘリウム (He) の同位体である質量数3の同位体についての質量数4の同位体に対する存在比が、通常の大気中に存在するヘリウムにおける同位体の存在比とは異なり、それより低い所定の比率であることを意味している。

【0013】

本発明に係るヘリウムは、希ガス、不活性ガスと呼称する分類が行われることもあり、その原子構造は、構造的に安定な閉殻構造を有しており、単原子分子として存在する。そして、このヘリウムは、希ガス元素の中でも最も軽い元素であって、その大きさは非常に小さく、Van der Waals力による引力が非常に小さく、絶対零度でも常圧では固体化することがなく液体を呈する成分である。

【0014】

また、同位体とは、アイソトープ、同位元素、同位核種あるいは同位核等と呼称されることもあるが、陽子数 (すなわち原子番号) が等しく、陽子数と中性数の和で定義付けられる元素の質量数の異なる核種のことであって、ヘリウム (He) については、質量数3から質量数8までの6種類の同位体が確認されているが、質量数4 (陽子数2、中性子数2、電子数2) のヘリウムと質量数3 (陽子数2、中性子数1、電子数2) のヘリウム以外は不安定であるため、一般によく知られているのは質量数4の ^4He と質量数3の ^3He の2種である。この内、質量数3のヘリウム (^3He) は、質量数4のヘリウム (^4He) に対して、大気中で70万分の1、すなわち、 1.4×10^{-6} ($=1.4 \text{ ppm}$) 存在するだけである。本発明のガラス組成物に含有されるヘリウムについては、その ^3He の ^4He に対する比率、すなわち $^3\text{He}/^4\text{He}$ の値が大気中に存在するヘリウムの $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比より低い所定の値以下であることである。このように、大気中の存在比より低い値の質量比を有するヘリウムをガラス中に含有させることによって、空気中からガラス中に溶出したヘリウムと明確に区分することが可能となり、それを有効に活用することも可能となるからである。

【0015】

また、 ^3He と ^4He の質量数の違いは、例えば、質量分析計等によって分析することが可能であるため、空気起源であるかそうではないかについては分析をすれば明瞭になる。さらに ^3He と ^4He の違いは質量数以外にも蒸気圧等の物理的な性質にも認められるため、このような両方の特性の違いに基づく分離手法を採用することで、その違いを利用して両方の割合を分析することも可能である。そして、本発明のヘリウム含有のガラス組成物について、質量数3と質量数4の同位体元素量を計測する手段として質量分析等を採用する場合には、例えばガラス試料を粉碎、溶解あるいはレーザー抽出等を行うことによって、ガラス中に含有するヘリウムの同位元素を質量分析計等へ導入することもできる。

【0016】

そして本発明のガラス組成物は、質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの存在比率を所定の値以下とする以外は、特に限定されるものではないが、ここでのガラスは、無機酸化物ガラスであって、酸化物成分比としてその含有する構成成分を表現することができるものである。

【0017】

また、本発明のガラス組成物は、含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であることを特徴とする。

【0018】

ここで、含有するヘリウムの質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるとは、ガラス組成物中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの存在比率が 1.3×10^{-6} (1.3 ppm) 以下とするものであることを意味している。

【0019】

また、本発明のガラス組成物は、ヘリウムの総含有量が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) であることを特徴とする。

【0020】

ここで、ヘリウムの総含有量が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) であることとは、ガラス中に含有する質量数3のヘリウムと質量数4のヘリウムの総量が $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) から $2 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) の範囲内にあることを意味している。

【0021】

ヘリウムは、ガラス組成中でガラスの網目構造形成には関与しないが、ガラス組成中に $1.0 \times 10^{-5} \mu\text{L/g}$ 以上含有されると、質量分析計等を使用することによって、ガラス中の質量数3のヘリウム (^3He) や質量数4のヘリウム (^4He) の割合を確実に特定することが可能となる。一方、ヘリウムはガラス中に大量に含有する状態になると、特に一旦成形したガラスを再加熱するような用途で利用するような場合には、リボイルの原因となる危険性がある。このため、ガラス組成物中のヘリウムの総含有量は、 $2 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) 以下とする方が好ましい。

【0022】

また、本発明のガラス組成物は、ガラス組成物が、多成分の酸化物を主成分とすることを特徴とする。

【0023】

ここで、ガラス組成物が、多成分の酸化物を主成分とするとは、2種類以上の酸化物として表せる成分をガラス組成物が含有し、しかもその2成分以上の酸化物として表せる成分についての質量%表記の含量が、意図的に5割以上含有するということを表している。そして、単一の酸化物組成で表せるガラス組成物に不純物として複数の成分が混入するような場合については、本件での多成分の酸化物には相当しない。例えば、それはガラス組成物中の含有成分を質量%で表す場合に、99%近い含有率を有する単一成分のガラス組成物に小数点以下二桁台の0.09質量%以下の含有率を有する成分を複数含有するような場合は、本件の多成分の酸化物を含有するというものには該当しない。

【0024】

本発明のガラス組成物が、多成分であることは、熔融ガラス状態において複数の成分を均質な状態とすることが、ガラス組成物の性能を設計されたように発揮させるために重要なものとなる。また、このように多成分の酸化物を主成分とする以外は、どのような他成分が混入しても、それを許容できるということの意味するものである。例えば、微量の塩素やフッ素等の気体成分は、必要に応じてガラス組成中に混入しても差し支えはない。

【0025】

また、本発明のガラス組成物は、波長200.0 nmから波長1050.0 nmの光線について、その内の少なくとも一波長の光線に対し、厚さ1.0 mmのガラス板の透過率が、99.9%以下であることが必要となる用途で使用されることを特徴とする。

【0026】

ここで、波長200.0 nmから波長1050.0 nmの光線について、その内の少なくとも一波長の光線に対し、厚さ1.0 mmのガラス板の透過率が、99.9%以下であるとは、紫外線に相当する200.0 nmから可視光線である360 nm～830 nm、さらに1050 nmの赤外線までの範囲にある少なくとも一波長の光線についての透過率が、板ガラスの板厚1.0 mmに対して0%から99.9%の範囲内にあることを意味している。

【0027】

そして、この透過率とは、ガラス表面に特殊なコーティング等を施した状態での計測による測定値ではなく、ガラスの外表面の反射と内表面の反射を差し引いたガラスの内部透過率であって、板ガラスの表面状態に依存しない値を意味している。ただし、この計測に当たっては、ガラス表面の表面粗さが $R_a = 0.5 \text{ nm}$ 以下の状態で計測されることが好ましく、いわゆる光学的な鏡面状態で積分球による測定値によって定義づけられるものである。

【0028】

透過率はガラスの光学的な性質の中でも基本的な性質であるが、その値を所望の水準以上とするためには、ガラス中の特定成分による吸収や散乱現象などに次いでガラス内部の組織的な均質性が重要な要素である。すなわち、組性的な均質性に加えて光学的な均質性をも満足することによって、本発明のガラス組成物の品位を実現することが可能となる。

【0029】

ここで、99.9%を越える高い内部透過率を実現するガラス材料としては、光ファイバー用途で利用される高純度の石英ガラスが該当するものであるが、本発明ではこのようなガラスを対象としているものではない。すなわち、本発明が対象とするのは前記したように単一の酸化物組成で表記できるようなガラスではないのである。なぜなら単純な組成系のガラス材については、光学的な手法やX線等の電磁波を利用する方法等によって、それなりに必要とされる高い均質性の評価が可能となることが多いからである。

【0030】

また、本発明のガラス組成物は、ガラス、セラミックスまたは金属からなる部材のうちの同じ材質の部材同士または異なる材質の部材を組み合わせる用途で加熱封着されることを特徴とする。

【0031】

ここで、ガラス、セラミックスまたは金属からなる部材のうちの同じ材質の部材同士または異なる材質の部材を組み合わせる用途で加熱封着される用途で使用される場合は、ガラス、セラミックス及び金属よりなる群より選ばれる1以上のものを互いに接合する場合に介在させるような用途としてガラス組成物が利用されることを意味している。

【0032】

この用途で利用されるガラス組成物は、例えば薄板状、管状、微粒状、顆粒状、鱗片状、繊維状等があり、このように形態に限定はなく、また他の材料との併用で使用される場合もあるが、加熱によって軟化変形するのはガラス組成物であるため、組成の均質性は軟化形状の安定性や封止後の化学的な耐久性等に影響するため注意が必要である。また、ここでの加熱方法としては、どのような方法を採用するものであっても差し支えない。例えば、バーナーによる加熱、間接的な電気抵抗発熱体による加熱、赤外線放射による加熱等がある。

【0033】

さらに、他の材料と併用される場合については、例えばガラス組成物が粉末状であって他のフィラーとして併用可能なものならば、用途からの要請に基づく限定以外には限定されるものではない。例えば、セラミックス粉末のフィラー材としては、チタニア、アルミナ、ジルコニア、シリカ、マグネシア、ジルコン、ジルコン酸バリウム、コージェライト、チタン酸鉛、チタン酸バリウム、ムライト、酸化亜鉛、酸化錫、炭化珪素、ウレマナイト等が利用可能である。

【0034】

また、本発明のガラス組成物は、ガラス内部に所望の結晶が析出してなることを特徴とする。

【0035】

ここで、ガラス内部に所望の結晶が析出してなることとは、ガラス組成物が加熱冷却過程によって結晶を析出することによってガラス中に複数の結晶種を内包するものであることを意味している。

【0036】

この結晶の種類やその大きさについては特に限定されるものではない。また、必要に応じて複数種の結晶種、複数の粒子形状となっても支障はない。いずれにせよ、結晶の分散状態は偏りのない状態で分散していることである。そして、長距離秩序の水準で粒子の分散に偏りが無い状態となっていれば、ガラスに所望の機械的な性質を実現することができるため、少なくともこのレベルでの均質性が確保できていることが必要なものである。

【0037】

また、本発明のガラス組成物には、清澄剤、消色剤、着色剤、乳濁剤、酸化剤、還元剤等の添加物を添加することができる。さらにガラスに溶解しない他材料をガラスと均質混合することも可能である。

【0038】

そして本発明のガラス組成物は、種々の用途に利用可能である。例えば、CRT用ガラス、液晶ディスプレイ用基板ガラス、PDP用基板ガラス、フィールドエミッション用基板ガラス等の画像表示素子用の基板ガラス、あるいはCCD、CMOS等の固体撮像素子用のカバーガラス、ガラスブロックや壁材用結晶化ガラス等の建材用ガラス、アンプル用細管や放射線遮蔽用防御窓用ガラス、蛍光灯用管ガラスや液晶バックライト用ガラス等の照明用ガラス、レンズ用ガラスや光ファイバー接続用フェルル等の光部品用ガラス、多層基板用粉末ガラスやPDP用粉末ガラスのような気密封着用粉末ガラスである。

【0039】

また、本発明のガラス物品の製造方法は、ガラス原料を加熱して熔融する工程、熔融ガラスを均質化する工程、均質化した熔融ガラスを所望の形状に成形する工程、成形した所定形状体を所定の時間で室温まで冷却する工程を含むガラス物品の製造方法において、質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるヘリウムをガラス物品中に含有させることを特徴とする。

【0040】

ここで、ガラス原料を加熱して熔融する工程、熔融ガラスを均質化する工程、均質化した熔融ガラスを所望の形状に成形する工程、成形した所定形状体を所定の時間で室温まで冷却する工程を含むガラス物品の製造方法において、質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるヘリウムをガラス物品中に含有させることは、複数の原料を混合して調製したガラス原料を加熱することによって熔融ガラスとし、その熔融ガラスを攪拌やバブリング等の物理的な混合操作等を行うことによって熔融ガラスの組成を均質化し、種々の成形法によって板、管、球又は容器等の所定の形状に成形した後に室温まで冷却を行う一連のガラスの製造プロセスにおいて、ガラス中に質量数3と質量数4の同位体を所定含有比率を有するヘリウムを含有させることを意味している。

【0041】

さらに、本発明の製造方法は、前記の工程を採用するならばそれ以外については特に限定するものはない。すなわち、それぞれの工程は連続した工程であってもよく、また独立した工程であってもよい。例えば、加熱熔融したガラスを急冷してカレットを作成し、作成したカレットを再熔融後に、熔融ガラスを均質化する工程を別の設備で行ってもよい。すなわち、ラフメルトカレットによって均質化を促進するような手段を併用することもできる。さらに、この考え方の延長線上で、複数の別種の組成を有するガラスを急冷ガラスとして作成し、それを再熔融する段階で適宜混合することも可能である。このような場合には、予め質量数3と質量数4のヘリウム同位体比率を複数のカレット中で意図的に変化させておき、それらを混合することによってその質量比率を確認することによって、均質混合が行われたことを確認することも可能である。

【0042】

また、ガラス原料を加熱して熔融する工程については、その加熱手段としてどのような方法を採用しても差し支えない。例えば、液体、気体燃料等を使用するバーナーによる加熱方法や電気を利用する加熱方法、さらに赤外線等の電磁波を採用することが可能である。

。さらにガラス原料としては天然原料、人工精製物等を利用することができ、当然ガラスカレットを使用することも可能である。さらに熔融ガラスを均質化する工程について採用できる混合操作は、多様なものを採用することができる。例えば、スターラーによる攪拌、バブリング、超音波等である。

【0043】

ヘリウムをガラス物品中に含有させる方法についても、熔融ガラス中へのバブリング、熔融雰囲気として熔融ガラス上方に保持することによるヘリウムの拡散、さらにガラス原料として使用するカレット中にヘリウムを所定量含有させることによって、ガラス物品中に含有させることができればよい。

【0044】

また、本発明のガラス物品の製造方法は、含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの比率を計測することによって均質度を評価しつつ熔融ガラスの熔融、均質化を行うことを特徴とする。

【0045】

ここで、含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの比率を計測することによって均質度を評価しつつ熔融ガラスの熔融、均質化を行うことは、ガラス中に含有させた質量数3と質量数4のヘリウム同位体の存在比を計測することによって、その比率を算出してガラスの組性的な均質度を評価し、その評価結果をガラスの熔融設備等の諸条件に関する設定の変更に反映させて、ガラスの均質度を向上させることによって安定した均質度を維持した最適な条件を採用してガラスの製造を行うことを意味している。

【0046】

この際に行う熔融設備等の諸条件に関する設定の変更とは、温度や炉内雰囲気、圧力、原料投入速度、製品成形速度、バブリング速度、スターラー回転速度、ガラスカレット使用量等の変更することであって、これによって所望の条件を実現してガラス組成についての均質度を向上させることを可能とするものである。

【0047】

さらに、前記の均質度を評価しつつとは、熔融設備に質量数の異なるヘリウムの比率を計測する設備を直結することによって、その計測値を操炉条件に反映させる方法を採用してもよいし、また質量数の異なるヘリウム比率については、熔融設備とは分離した環境下での計測を実施して、その結果に基づいてガラスの製造条件の変更を行っていくのもであってもよい。

【0048】

また、本発明のガラス物品の製造方法は、熔融ガラスを均質化する工程は、最終的に得られるガラス物品を含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ になるように均質化するものであることを特徴とする。

【0049】

ここで、熔融ガラスを均質化する工程は、最終的に得られるガラス物品を含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ になるように均質化することは、前記の熔融ガラスを均質化する工程内で熔融ガラス中に含有する質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの存在比率を調製することによって、最終的に成形されるガラス中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの存在比率が 1.0×10^{-9} (1.0 ppb) から 1.3×10^{-6} (1.3 ppm) の範囲内にあるようにすることを意味している。

【0050】

ガラス中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの存在比率が 1.0×10^{-9} 以上とすることによって、質量数3のヘリウムの存在を確実に検出して特定することができ、本発明のガラスの製造方法として好適な結果を得ることができるものである。一方、ガラス中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの存在比率を 1.3×10^{-6} 以下とする

ことによって、大気中に含有されるヘリウム中の質量数4に対する質量数3の存在比率と明瞭に区分することのできるものとなるため、本発明を実現するためには好ましいものである。またより好ましくは、この質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの存在比率範囲は 0.5×10^{-8} から 1.3×10^{-6} の範囲とすることであり、さらに好ましくは 0.5×10^{-8} から 8.0×10^{-7} の範囲とすることである。

【0051】

また、本発明のガラスの製造方法は、上記の点以外については特に限定されるものではない。すなわち、ガラスを成形する方法としてどのような成形方法を採用してもよいし、さらに成形されたガラスをどのような加工手段をもって2次的に加工しても差し支えないものである。例えば、板ガラスを成形する場合ならば、フロート法、フュージョン法、スリットダウン法、ロール成形法等の成形法のいかなる方法をも採用することができる。さらに、成形後の板ガラスの加工方法としては研磨、リドロー、メカニカルスクライブ、レーザースクライブ等の各種の加工法を採用することができ、さらにその板ガラスの表面には各種のエッチング等の化学処理、フィルム、機能性薄膜等を施すことによって様々な用途に採用できるものである。

【発明の効果】

【0052】

(1) 以上のように本発明のガラス組成物は、無機酸化物ガラスのガラス組成物であって、ガラス中に含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が所定比率以下であるため、そのヘリウムを分析することによりガラスを構成する各種のガラス中の成分が均等にガラスに存在し、ガラス組成の偏りのない均質な状態にあることを確認するものであって、ガラス組成に依存するガラスの諸性質について、均一な性質、機能を実現することの可能な優れたガラス製品として利用することができるものである。

【0053】

(2) また、本発明のガラス組成物は、含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるため、空気中に存在するヘリウムの影響を受けることなくガラス組成物の均質性を明示することができ、ガラス中のヘリウムの分散状態を掌握することによって、所定のガラス組成によって実現され、その用途上必要とされる機能を安定した高い信頼性で達成することのできる安定したガラス部材として実現可能とするものである。

【0054】

(3) また、本発明のガラス組成物は、ヘリウムの総含有量が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2 \mu\text{l/g}$ (0°C 、 1atm)であるため、ガラス中に存在する微細な泡を清澄することによって、均質なガラスとすることを可能とし、微細な領域におけるガラスの均質性ばかりでなく、より大きなスケールにおける均質性をも向上させた高品位なガラス製品として利用されるものである。

【0055】

(4) また、本発明のガラス組成物は、多成分の酸化物を主成分とするものであるため、意図的に不均質なガラスが要望される様な特殊な場合を除き、広範囲の産業に利用されるガラス製品への上記発明の適用が可能であって、本発明を適用することによって高精度の光学的な均質度の測定法を採用し難い様な形状、寸法であったり、着色成分を多量に含有するような構成成分を多量に含有するガラス組成である場合であっても、ガラスの均質化が可能となるものである。

【0056】

(5) また、本発明のガラス組成物は、波長 200.0nm から波長 1050.0nm の光線について、その内の少なくとも一波長の光線に対し、厚さ 1.0mm のガラス板の透過率が、 99.9% 以下であることが必要となる用途で使用されるものであるため、屈折率等の均質度評価法によって特定される光学的な均質性ばかりでなく、組成としての均質性をも実現し、高い性能を有する光関連製品へ搭載される機能材料として必要となる種

々の物理特性を所定の極めて狭い範囲内において実現することのできるものである。

【0057】

(6) さらに、本発明のガラス組成物は、ガラス、セラミックス及び金属からなる部材のうちの同じ材質の部材同士または異なる材質の部材を組み合わせて加熱封着する用途で使用されるものであるため、封着部位の形状や封着後の物理的及び化学的な機能について同じ性状、特徴を安定して実現することのできる封着物の形成、構築を可能とする再現性の高い封着材料を提供するものである。

【0058】

(7) また、本発明のガラス組成物は、ガラス内部に所望の結晶が析出してなるものであるため、その用途上必要となる構造的な強度等が求められる各種の商品において、ガラス構造中に所望の結晶が均質に分散して析出しており、強度面における脆弱な欠陥部位を生じにくい優れた性能を実現できるものである。

【0059】

(8) さらに本発明のガラス物品の製造方法は、ガラス原料を加熱して熔融する工程、熔融ガラスを均質化する工程、均質化した熔融ガラスを所望の形状に成形する工程、成形した所定形状体を所定の時間で室温まで冷却する工程を含むガラス物品の製造方法において、質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が 1.3×10^{-6} 以下であるヘリウムをガラス物品中に含有させるものであるため、熔融ガラスの均質性を効率よく向上させ、種々の用途で利用される高機能なガラスを高い歩留まりで生産することによって、市場の要求する品位のガラスを潤沢に供給可能となるものである。

【0060】

(9) さらに本発明のガラス物品の製造方法は、含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムと質量数3のヘリウムの比率を計測することによって均質度を評価しつつ熔融ガラスの熔融、均質化を行うものであるため、均質度のモニターによりガラス製造における種々の変動要因を是正する対応を速やかに施すことによって、不定期に発生する危険性のあるガラスの組性的な不均質部の解消のための処置を迅速に行い、連続的に均質度の高いガラス物品の製造を可能とするものである。

【0061】

(10) さらに本発明のガラス物品の製造方法は、熔融ガラスを均質化する工程は、最終的に得られるガラス物品を含有するヘリウム中の質量数4のヘリウムに対する質量数3のヘリウムの比率が $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ になるように均質化するものであるため、組成的に高度な均質性を要するガラス製品について、そのガラスの各種機能に依存する製品の性能のばらつきを極力減少させ、設計上求められる機能を確実に実現するガラス物品を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0062】

以下に本発明のガラス組成物とその製造方法について、実施例に基づいて説明する。

【実施例1】

【0063】

本発明のガラス組成物の実施例を表1に示す。いずれの試料についても、予め酸化物等の複数のガラス原料をそれぞれ秤量し、小型の回転式原料混合機を使用して混合中の原料偏析等の発生せぬよう混合して、ガラス原料バッチを作成した。そして、その後このガラス原料バッチを高温耐熱性で1000ccの内容積を持つ白金合金製容器（白金—ロジウム15%容器）内に投入して密閉型電気炉内で1500℃、16時間熔融した。そして高温化学反応によって原料バッチが熔融してガラス化が完了し、それより2時間経過した時点より、密閉型電気炉内へ挿管したガス導入管のコックを解放して、予め同位体質量数4に対する同位体質量数3の比率を 1.3×10^{-6} 以下（例えば、 1.0×10^{-7} ）に調製されたヘリウムガスを熔融ガラス上方の炉内雰囲気中に導入することで、熔融ガラス内への拡散によってヘリウムガスの導入を行ったものである。そして、いずれのガラスについても少なくとも5時間以上のヘリウムの拡散処理を行い、さらに炉内に取り付けてある溶

融ガラスのスターラーによる攪拌操作で熔融ガラスの均質化を行い、その後熔融ガラスをカーボン製の枠内に流出した。その後このガラスを徐冷炉中に保持し、2日間の徐冷操作の後に室温まで降温し、得られたガラス中のヘリウム含有量とそのヘリウムについての質量数3に対する質量数4の同位体比率の計測を行った。またガラス組成についても確認のため湿式化学分析と機器分析を併用して行い、目標組成となっていることを確認した。以上の結果をまとめて表1に示す。

【0064】

いずれの測定値についても、ヘリウムの計測方法は、室温まで冷却したガラス片から10～500mgの試料を採取し、このガラスを1600℃に加熱した炉のモルツボ内に投入後、20分間保持し、発生ガスを真空抽出して質量分析計に導き、装置内でHeをイオン化し、磁界によって同位体分離してファラデーカップでイオンを検出し、増倍管で増幅する方法である。なお、分析に使用した装置は、Micromass社製のダブルコレクター型希ガス質量分析計である。なお、組成分析に使用したICP発光分析装置は、二次電子増倍管(SEM: Secondary electron multiplier)を搭載して測定感度を向上させたセイコーインスツルメンツ(株)製のSPS1500VRであり、一回の分析に約0.5g程度のガラスを必要とした。

【0065】

【表1】

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(質量%)												
SiO ₂	71.2	66.3	34.1	72.6	62.9	65.0	59.3	79.5	62.9	66.8	54.5	57.3
PbO	—	—	54.6	—	—	—	—	—	—	—	—	28.8
Al ₂ O ₃	1.9	22.5	—	6.9	3.0	16.1	15.4	2.6	15.7	11.3	13.8	1.1
B ₂ O ₃	0.8	—	3.0	10.2	8.1	9.9	9.5	13.5	10.2	11.2	7.3	—
MgO	—	0.7	—	—	—	—	—	—	1.2	2.4	2.3	—
CaO	—	—	0.4	0.5	0.3	8.0	5.6	—	6.5	4.3	21.0	—
SrO	1.0	—	—	—	—	1.0	5.6	—	0.9	2.1	0.1	—
BaO	5.8	—	5.1	2.1	1.3	—	3.6	—	0.5	1.5	0.3	—
ZnO	—	—	—	—	6.9	—	0.5	—	1.8	0.2	—	—
Li ₂ O	2.8	4.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	4.1	0.4	0.4	6.4	6.8	—	—	4.3	—	—	0.2	3.5
K ₂ O	9.4	0.2	1.9	1.3	6.9	—	—	—	—	—	0.1	8.8
Fe ₂ O ₃	3.0	0.1	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2	0.0
P ₂ O ₅	—	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO ₂	—	1.9	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	3.3	—	—	—	—	—	0.2	—
Sb ₂ O ₃	—	—	0.50	0.03	0.50	—	0.50	—	0.10	0.20	—	0.50
Cl ₂	—	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—
($\times 10^{-9}$: $\mu\text{l/g}$)												
He	222.1	124.1	107.7	78.1	0.2	2.1	43.7	562.1	53.1	10.0	24.5	34.1
($\times 10^{-7}$)												
³ He/ ⁴ He	1.01	0.93	0.92	0.94	1.12	1.05	1.10	1.06	1.02	1.01	0.98	1.00

【0066】

表1から、試料No. 1から試料No. 10までのガラスは、いずれも同位元素の質量数4に対する質量数3の比率、すなわち³He/⁴Heが 0.92×10^{-7} から 1.12×10^{-7} の範囲内にあり、ガラス中のヘリウム含有量は、 $0.2 \times 10^{-3} \mu\text{l}$ (マイクロリットル) / gから $562.1 \times 10^{-3} \mu\text{l} / \text{g}$ であって、泡や脈理等の外観観察から判明するガラス均質度の低下も認められず、本発明のガラス組成物であることを確認することができた。

【実施例2】

【0067】

次いで、本発明のガラスの製造方法について、実際のガラス熔融炉に適用した事例に従い、説明する。図1に本発明の製造方法を適用したガラス熔融炉の断面図を示す。この熔融炉10では、ガラス原料Mは熔融室20に設置された原料投入機11から連続的に投入され、熔融室内に配設されたバーナー13と電極12によって加熱されて熔融ガラスとな

る。そして、熔融ガラスは熔融室内にある空気バブリングAによって均質化された後、スロート60を経て清澄室30内で脱泡されて、その後清澄室30から二股に伸びたフィーダー40先端の成形部41ともう一つのフィーダー成形部42の2箇所です同時に板ガラスに成形されている。これらフィーダーでは配設されたスターラー14によって熔融ガラスGは十分に混合される。2つの成形部41、42におけるガラスの成形量は、ほぼ等しく50 t o n / 日であって、併せて100 t o n / 日の生産を可能とする能力を持つものであった。ただし、このガラス熔融炉には、ガラス製造当初より成形されたガラスの品位に問題の認められる状態であって、具体的には、成形部41の泡品位の方が優れて良品率が高く、成形部42では、泡品位が常に悪い状態にあった。

【0068】

そこで、ヘリウムガスをガラス原料投入機11の下部にある熔融ガラス槽側壁の全表面へと吹き付けるためのヘリウム拡散室50を熔融室の耐火物Rに接する状態に配設し、このヘリウム拡散室50内のヘリウムを常に加圧状態に維持することによって、耐火物の隙間等から熔融ガラスG中へと拡散させた。そして成形部41、42におけるヘリウム同位体の比率を追跡調査した。すなわち、ヘリウム同位体比の値が 1.3×10^{-6} 以下になるまでの所要時間を求めたところ、成形部41では16時間を要したが、成形部42では13時間となり、3時間の差が認められることが判明した。このことから、成形部42では、熔融ガラスGが充分溶解して清澄されないままに流出する短経路のガラス流れ（早流れとも言う。）が清澄室30、フィーダー40等に形成されていることが判明した。

【0069】

そこで、この現象を改善すべく熔融室20や清澄室30の温度条件、ガラス原料投入間隔、バブリング条件等の一連の問題点に対しての対策を施した所、成形部42における泡品位が改善して成形部41と遜色ない品位となった。この状態で再度確認のために、前記同様のヘリウム同位体の比率に関して計測を行ったところ、成形部41、成形部42の熔融ガラス中のヘリウム同位体比の値が 1.3×10^{-6} 以下になるまでの所要時間は、成形部41が15時間で成形部42が14.8時間となり、ほぼ同じガラス流れ状態となっていることが確認できた。

【0070】

以上のように、本発明のガラスの製造方法は、熔融ガラスの均質性を向上させることが可能となるものであることが判明し、常時ヘリウムを熔融ガラス中に導入することによって、そのヘリウム同位体比率の変化を追跡すれば、製造条件等の問題点を把握して製造を行う際に好適なものとできるものであることが判明した。

【実施例3】

【0071】

次いで図1とはほぼ同じ構造を有し、ガラス製造量が65 t o n / 日のガラス熔融炉について、本発明のガラスの製造方法を適用した。ここでは、図1のバブリング箇所より供給するガスを空気Aから予め同位体比率を調製したヘリウムKへと切り替え、バブリングガスの切り替えの3日後にガラス溶解炉内部から熔融ガラスGを採取して、採取したガラスと成形後に冷却されたガラス製品におけるヘリウム同位体比率を比較した。その結果、熔融室20のバブリング箇所の近傍から採取された炉内熔融ガラスの同位体比率は、 0.1×10^{-6} であり、スロート60手前の炉内熔融ガラスの同位体比率は、 0.4×10^{-6} であり、さらに板ガラスとして成形された製品のヘリウム同位体比率は、 0.1×10^{-6} であった。

【0072】

バブリング近傍の炉内熔融ガラスGとガラス製品中のヘリウム同位体比率が等しいことから、3日間の時間経過によってヘリウムバブリング開始時に炉内にあった熔融ガラスGは流出して製品となっていることが認められた。一方、炉内のスロート手前における炉内熔融ガラスGのヘリウム同位体比率は相対的に高く、同位体比率の変化が遅れていることが判明した。すなわち、スロート手前の部位において熔融ガラスGが流出せずに滞留領域が形成されており、長時間にわたり高温環境下にさらされる結果、異質ガラスとなってい

る可能性が示唆された。

【0073】

なお、このガラス溶融炉ではこれまで板ガラスの製造を行っていたが、製造された板ガラス中に脈理と呼ばれる異質ガラスによって発生する不均質部位の存在が確認されており、良品率が低い等の問題の原因としては明瞭であっても、何をどうすれば良い結果とできるか不明なため、試行錯誤が繰り返されてきていた。しかし、本結果に基づいてその発生源が特定されたため、それに対する対策が図られ、数日の後には脈理が著しく改善したガラス状態とすることができ、均質度の高いガラスの製造を行うことが可能となった。

【0074】

均質度の高い板ガラスの製造が可能となった時点より一週間経過した後の安定条件下で、ガラス溶解炉内部から溶融ガラスを採取して、採取したガラスと成形後に冷却されたガラス製品におけるヘリウム同位体比率の比較をおこなった。その結果、前記したようなヘリウム同位体比率の偏りは認められず、ガラスの均質性との相関が認められるものとなることが確認できた。なお、ここでもヘリウムガスの同位体比率の分析については、前記同様の質量分析計によって計測を行った。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の製造方法を実施したガラス溶融炉の説明図であって、(a)は断面図、(b)は要部平面図。

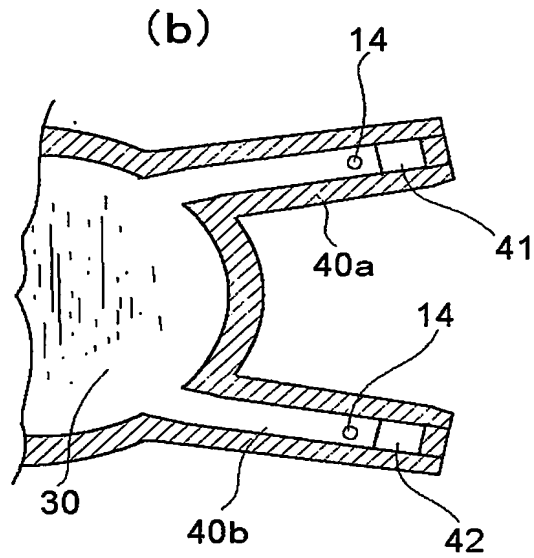
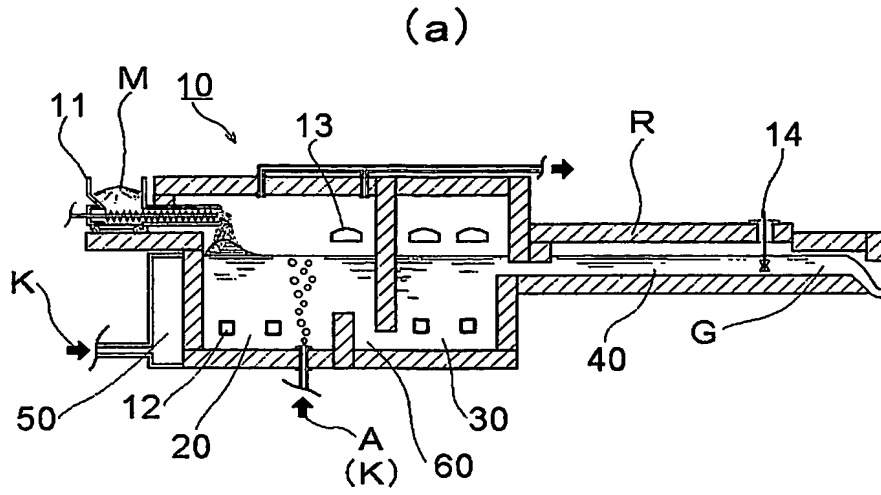
【符号の説明】

【0076】

- 10 ガラス溶融炉
- 11 原料投入機
- 12 発熱体
- 13 バーナー
- 14 スターラー
- 20 溶融室
- 30 清澄室
- 40 フィーダー
- 40 a 第一フィーダー
- 40 b 第二フィーダー
- 41、42 成形部
- 50 ヘリウム拡散室
- 60 スロート
- A 空気
- G ガラス
- K ヘリウムガス
- M ガラス原料
- R 耐火物

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ガラスを均質にできるガラス組成物、その製造条件を確立することを可能とし、製造されたガラスの組成的な均質度を的確に評価するものとしても採用することができ、ガラス製品等の着色の原因となることもないガラス物品の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のガラス組成物は、無機酸化物ガラスのガラス組成物であって、ガラス中に存在する質量数 3 のヘリウムが質量数 4 のヘリウムに対してその同位体比率が所定比率以下であって、ヘリウムの総含有量が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2 \mu\text{l/g}$ (0°C 、 1 atm) であり、多成分の酸化物を主成分とするものである。また本発明のガラスの製造方法は、ガラス原料を加熱して熔融する工程、熔融ガラスを均質化する工程、成形した所定形状体を室温まで冷却する工程よりなるガラスの製造方法において、質量数 4 のヘリウムに対する質量数 3 のヘリウムの同位体比率が 1.3×10^{-6} 以下のヘリウムをガラス中に含有させることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 5 8 6 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.